

# パラジウム錯体触媒によるケタジン合成

吉 國 忠 亜\*

## Preparation of Ketazine by Catalysis of Palladium Complexes

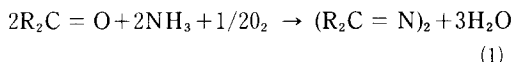
Tadatsugu YOSHIKUNI

Palladium complexes were used successfully as catalyst for preparation of ketazine. High yield of ketazine was achieved by using a slight amount of chelate compound with oxidant. The excellent characteristic of these catalysis was capability of recycle to hold high yield of ketazine.

**Key words:** Palladium complexes/Catalysis/Ketazine/Recycle

### 緒 言

ヒドラジンは工業薬品として重要なものであり、ケタジンはヒドラジン合成における安定な中間体として有用な化合物である。ケタジン合成<sup>1-5)</sup>において、ケトンとアンモニアおよび過酸化水素を原料にする場合



大別して共反応剤と触媒を用いる方法がある。共反応剤を用いる方法としては、低級アルコール<sup>6)</sup>、スルホニルクロライド<sup>7)</sup>、イミノエーテル<sup>8)</sup>、ニトリル<sup>9)</sup>およびアルキレンカーボネイト<sup>10)</sup>の使用等がある。しかしこれらは共反応剤による反応剤生成物の分離を必要とし、また共反応剤の再生などの複雑な工程を設置しなければならない等、工業的製造法として必ずしも適当ではない。シリカゲル<sup>13)</sup>の使用は反応速度が遅く収率および選択率の面で十分なものでない。また市販品のパラジウム塩<sup>14)</sup>の使用は溶解性や再現性が極めて悪く収率も低い。

本研究では種々のパラジウム金属錯体を触媒<sup>15)</sup>として用いる事により、高収率のケタジン合成方法を可能にした。

### 実 験

薬品：全ての溶媒と試薬は市販の特級品を用いた。

装置類：ガスクロマトグラフ分析装置は島津ガスクロマトグラフ GC-8A 形を用いて測定した。質量分析装置は島津ガスクロマト質量分析計 GCMS9100-MK 形を用いて測定した。

アジン定量：従来の定量法としてはヨウ素滴定法と比色法があり、一般的に用いられている。しかし本研究では従来法の欠点をなくし、分離能や精度が高く再現性のあるガスクロマトグラフ法を併用して定量を行った。

i) ヨウ素滴定：一般法で行うと加えてある過酸化物が作用して正確な定量が出来ない。それで反応後溶液にパーオキサイド分解酵素のカタラーゼ液を加えて20分間振り、弱酸性とし炭酸ガスを30秒吹き込み、その後加熱するとケトン除去出来る。冷後炭酸水素ナトリウムを入れ、ヨウ素滴定すると他の定量法と一致した。ただし副生成物のオキシムが存在すると作用するので別法例えば GC 定量からオキシム値を算出し滴定値から差し引く事でアジン量を知る事になる。

ii) 比色法：ジメチルアミノベンズアルデヒド液との呈色を測定する。

iii) GC 法：カラムは SE-30GCZ と PEG20M + KOH を用いた。カラム温度は100°C、イニシャル温度

原稿受付：平成4年4月13日

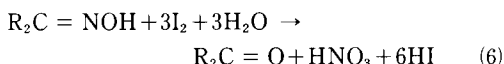
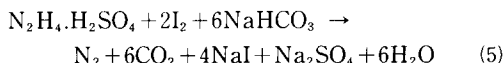
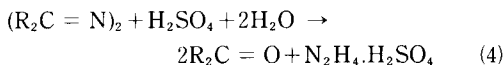
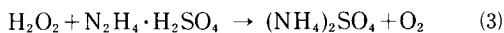
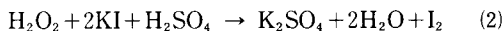
\*長岡技術科学大学化学系

は120°Cである。アジンとオキシムの分離も良く、他の副生成物も同時に定量出来た。

ヒドラジン重量分析：アジンは硫酸酸性下に加熱すると極めて難溶性の硫酸ヒドラジン  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  を生成するので濾別乾燥し秤量する。これはアジン生成の間投的証明として慣用されている。

## 結果と考察

本研究ではアジン定量方法の確立を先ず行った。アジンの定量法にはヨウ素滴定法と比色法が一般的である。ヨウ素滴定法では反応の際に加えた過酸化水素および過酸化物が作用するので(式2, 3), カタラーゼ液を加え加熱後これらの物質を除き、硫酸ヒドラジンにする(式4, 5)。また副生成物のオキシムも作用するので(式6), これは別法で分別定量しアジン量を算出した。



比色法ではジメチルアミノアルデヒド液との呈色を利用して可視分光分析装置を用いて測定することができた。しかしながら上記2法は純粋なアジンのみを定量することは可能であるが、多種の反応生成物や過酸化物などの存在下では正確な値を示さず、再現性も悪くまた煩雑である。

Table 1. Ratio<sup>a)</sup> of retention time for acetoneazine.

Byproduct	Structure	Ratio
acetoxime	$(CH_3)_2C=N-OH$	0.41
acetylacetone	$CH_3COCH_2COCH_3$	0.72
mesityloxide <sup>b)</sup>	$(CH_3)_2C=CHCOCH_3$	0.79
diacetonealcohol	$(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$	0.91
acetoneazine	$(CH_3)_2C=N-N=C(CH_3)_2$	1.00
diacetylmonooxime	$CH_3C(=NOH)COCH_3$	1.10
pinacol	$\{(CH_3)_2C(OH)\}_2$	1.19
acetonylacetone	$CH_3COCH_2CH_2COCH_3$	1.45
phorone <sup>b)</sup>	$\{(CH_3)_2C=CH\}_2CO$	4.86
triacetoneamine <sup>b)</sup>	$NH=\{C(CH_3)_2CH_2\}_2CO$	4.94

a) Condition in GC method: Column temp.; 110°C, Initial temp.; 120°C, Column; SE-30GCZ, Length; 2m.

b) see ref 16.

それ故これまで報告されている共反応剤や触媒を用いたアジン合成法を追試し、生成する各副生成物を分離精製し、その元素分析, NMR 分析, GC-MS 分析を行って同定した。分離した各副生成物とアセトンアジンとのガスクロマト保持時間の比を示したのが Table 1 である。ヨウ素滴定法や比色法での妨害化合物アセトオキシムがアセトンアジンに対し0.41を示しており, GC 定量法が有効であることを示している。尚パラジウム錯体を触媒とする場合は, アセトンアジンとアセトオキシム以外は殆ど生成しないので極めて精度よく定量できた。

Table 2. Yield<sup>a)</sup> of azine by palladium complexes.

Complexes	MEZ(%)	AZ(%)
$[Pd(NH_3)_4]Cl_2$	71.6	94.3
$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$	68.1	88.8
$[Pd(NH_3)_2(py)_2]Cl_2$	61.9	78.8
$[Pd(py)_4]Cl_2$	57.5	75.4
$[Pd(py)_2Cl_2]$	55.2	71.4
$[Pd(NH_3)_2(NH_2CH_3)_2]Cl_2$	41.2	55.9
$[Pd(NH_2CH_3)_4]Cl_2$	38.6	45.9
$[Pd(NH_2CH_3)_2Cl_2]$	38.1	41.1
$[Pd(en)_2]Cl_2$	23.2	26.1
$[Pd(trien)](ClO_4)_2$	18.2	21.7
$PdCl_2$	11.2	18.6

a) based on oxidant  $H_2O_2$ .

Condition: complexes; 0.27 mol, acetone; 10.9 mol,  $NH_4OH$ ; 42.1 mol,  $H_2O_2$ ; 1.0 mol, cydta; 0.009 mol.

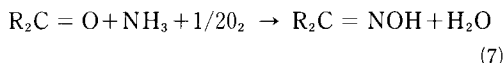
$H_2O_2$  was added dropwise at 0°C in solution by peristaltic pums over 30 min. to warm gradually till 40°C. Then the solution was stirred for 12 h at 40°C.

パラジウム錯体の一つ  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$  を合成し、これを触媒として用い種々の条件でアセトンアジン(AZ)とメチルエチルケタジン(MEZ)の合成を試みた結果、極めてよい収率を示した。それ故他のパラジウム錯体<sup>17-19)</sup>も合成し、 $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$  との比較をしたのが Table 2 である。単座配位子である  $NH_3$  の存在しているものは収率が良く、次に py (ピリジン) が続いている。エチレンジアミン(en)やトリエチレントラミン(trien)のような多座配位子の場合、配位数が多くなるほど収率が低下している。これらの事からパラジウムの回りは比較的小さな場を持つ事が触媒作用を高める条件になっている事を示している。尚  $PdCl_2$  の収率が低いのは、市販品中に過酸化水素を分解する不純物が存在するためと、難溶性で反応に寄与する条件が小さいためと考えられる。またメチルエチルケトン(MEK)は比較的供給量の多い溶媒であるの

で利用しようとする試みがなされているが、一般に収率が極めて低いのが現状である。

しかし、パラジウム錯体触媒を用いると  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  で71.6%の良い MEZ 収率を示し、これらの触媒の有効性が判る。

ヒドラジンは非常に還元性の強い不安定な化合物である。その中間体であるアジン合成は、反応が早過ぎたり高温反応ではオキシムに移行する<sup>20)</sup>傾向にあり



適度の反応時間が必要である。反応経時変化を Fig 1 に示す。比較的速い約12時間で最高値に達しそれ以後も生成したアジンが安定している事を示している。これまで報告されている共反応剤や他の触媒の場合、生成したアジンと再び反応してアジン収率の減少が起こるのが普通である事を考えるとパラジウム錯体触媒は極めて良い事が判る。

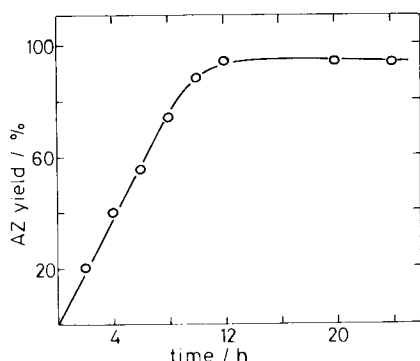


Fig. 1 Relationship between acetonazine yield and alternative reaction.

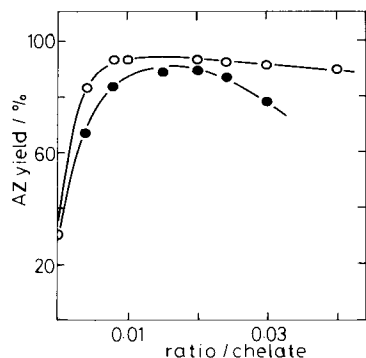


Fig. 2 Effect of chelate for oxidant.  
○; CYDTA, ●; EDTA

酸化剤として用いている過酸化水素は不安定な化合物なので、市販品にはある種の安定剤が添加されている。このまま過酸化水素を用いても収率約30%なので適度の活性を持たせる必要上、種々の添加剤を試みキレート剤に着目した。その添加量は過酸化水素に対し極めて少量である (Fig 2)。特に CYDTA (シクロヘキサンジアミン四酢酸) の場合, EDTA (エチレンジアミン四酢酸) に比べても高収率を比較的広範囲に保つ良い添加剤である。

Table 3 は種々のケトンによるケタジン類の収率を示している。R または R' が  $\text{CH}_3$  のような小さな基である場合が最も良く、長鎖もしくは複雑な構造に成る程収率は低下している。

Table 3. Preparation of ketazine derivatives<sup>a)</sup>

(R, R'C=N) <sub>2</sub>		Yield (%) <sup>b)</sup>	Selectivity (%) <sup>c)</sup>
R	R'		
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	94.3	98.6
$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	71.6	78.3
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	68.2	70.4
$\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	54.1	60.3
	$(\text{CH}_2)_5$	22.2	25.7
$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	2.4	15.3
$\text{CH}_3\text{COCH}_2$	$\text{CH}_3$	2.1	9.8

a) Condition: see in Table 2.

b) ketazine yield based on  $\text{H}_2\text{O}_2$

c)  $\{\text{ketazine}/(\text{ketazine} + \text{oxime})\} \times 100$

更にパラジウム錯体触媒の優れた物長は、再生した触媒を用いても殆ど変わらない高収率を示している事である (Fig 3)。反応終了後生成物と溶媒を留去してアジン類を得、この時の残渣にはパラジウム錯体触媒とキレート剤が存在する。残渣に回収したアセトン、アンモニア水および新規の過酸化水素を所定量加えて再び反応させる。この操作を繰り返すのであるが13回でも触媒活性に劣化が見られない程良い収率であった。

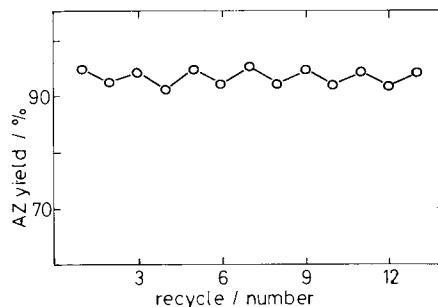
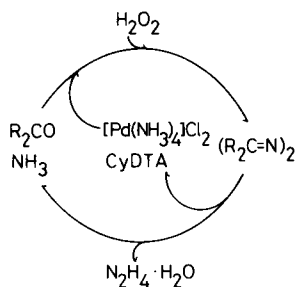


Fig. 3 Active capacity of the recovered catalysis.

アセトンおよびアンモニアの留去回収は容易であり、残渣中のパラジウム触媒とキレート剤が連続使用可能であることから、酸化剤の過酸化水素を追加するだけで原則的には繰り返しヒドラジンヒドラートが合成出来る (Scheme 1)。



Scheme 1 Synthetic scheme for the production of hydrazine on recycle process.

## 結 論

パラジウム金属錯体は、ケタジン合成の触媒として極めて有効であり、また酸化剤と共にキレート化合物を微量添加すると安定で高収率な合成が達成出来た。更に回収したパラジウム金属錯体を用いてもケタジン合成が相当数高収率で可能である事が判った。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり本学化学系山田明文教授に有益な御助言を頂いた。また本学内田安三学長には多くのご指導を頂いた。ここに深甚なる感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) H. Hayashi, J. Somei, T. Okazaki, Appl. Catal., **41**, 213 (1988).
- 2) P. Tellier, H. Mathais, S. Henri, Bull. Soc. Chim. Fr., **7**, 2954 (1972).
- 3) 林 弘, 有合化, **36**, 107 (1978).
- 4) J. Chatt, J.R. Dilworth, R.L. Richard, Chem. Rev., **78**, 589 (1978).
- 5) 梅村純郎, 触媒, **18**, 45 (1976).
- 6) Pechiney Ugine Kuhlman Co., Jpn. Kokai Tokkyo koho, JP 51-37638.
- 7) T. Maekawa, H. Kume, Jpn. Kokai Tokkyo koho, JP 54-12312.
- 8) T. Maekawa, H. Kume, Jpn. Kokai Tokkyo koho, JP 54-66612.
- 9) T. Maekawa, H. Kume, Jpn. Kokai Tokkyo koho JP 54-141713.
- 10) Showa Denkou Co., Jpn. Kokai Tokkyo koho JP 56-103150.
- 11) Bayer Co., Jpn. Kokai Tokkyo koho, JP 50-50310.
- 12) Mitsubishi Gas Chemicals Co., Jpn. Kokai Tokkyo koho, JP 58-10547.
- 13) Showa Denko Co., Jpn. Kokai Tokkyo koho, JP 54-135718.
- 14) Showa Denko Co., Jpn. Kokai Tokkyo koho, JP 54-135719.
- 15) T. Yoshikuni, Jpn. Kokai Tokkyo koho, JP 60-172956.
- 16) R.B. Bradburg, N.C. Hancox and H.H. Hatt, J. Chem. Soc., 1394 (1947).
- 17) F.G. Mann, D. Crawford, D.C. Gattiker, H. Wooster, J. Chem. Soc., 1642 (1935).
- 18) H.D.K. Drew, F.W. Pinkard, G.H. Preston, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 1895 (1932).
- 19) 新実験化学講座 [8]; 無機化合物の合成 (III), 1321 (1977).
- 20) J.N. Armor, J. Catal., **70**, 72 (1981).